

Our Ref.:  
KON-1849

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

----- -x  
In re Application of: :  
Y. Takamuki :  
Serial No.: :  
Filed: Concurrently herewith :  
For: IMAGE FORMATION METHOD OF :  
PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE :  
MATERIAL :  
----- -x

January 16, 2004

Commissioner of Patents  
P.O. BOX 1450  
Alexandria VA 222313-1450

S i r :

With respect to the above-captioned application,  
Applicant(s) claim the priority of the attached application(s) as  
Provided by 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,

*Donald C. Lucas*  
MUSERLIAN, LUCAS AND MERCANTI  
Attorneys for Applicants  
475 Park Avenue South  
New York, NY 10016  
(212) 661-8000

Enclosed: Certified Priority Document(s), Japanese Patent  
Application No.: JP2003-028053 filed February 5, 2003.

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 2月 5日

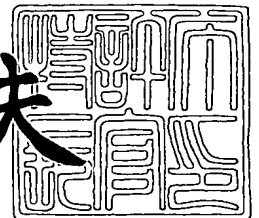
出願番号  
Application Number: 特願2003-028053  
[ST. 10/C]: [JP2003-028053]

出願人  
Applicant(s): コニカミノルタホールディングス株式会社

2003年11月10日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3092567

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2551316

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/00 501  
G03F 7/00 503

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 ▲高▼向 保彦

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感光性平版印刷版の画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 親水性表面を有する支持体上に、付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤組成物、高分子結合材及び390～430 nmの間に吸収極大を有する色素を含有する感光性組成物を塗設して製造され、かつ、画像形成可能な最小レーザー露光量が $1.0 \sim 100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ である感光性平版印刷版を、440 nm以下の波長をカットし440～700 nmの光線透過率が700 nmでの光線透過率 ( $I_{700}$ ) に対して $0.800 \leq I_{700} < 1.00$ である非黄色安全光のもとで取り扱った後に画像形成することを特徴とする感光性平版印刷版の画像形成方法。

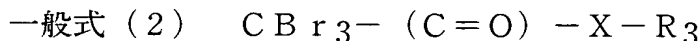
【請求項2】 光重合開始剤組成物が、モノアルキルトリアリールボレート化合物を含有することを特徴とする請求項1記載の感光性平版印刷版の画像形成方法。

【請求項3】 光重合開始剤組成物が、鉄アレーン錯体化合物を含有することを特徴とする請求項1記載の感光性平版印刷版の画像形成方法。

【請求項4】 光重合開始剤組成物が、下記一般式(1)又は下記一般式(2)で表される構造から選ばれる少なくとも一種の臭素化合物を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載の感光性平版印刷版の画像形成方法。



(式中、 $\text{R}_1$ は、水素原子、臭素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、シアノ基を表す。 $\text{R}_2$ は、一価の置換基を表す。 $\text{R}_1$ と $\text{R}_2$ が結合して環を形成してもかまわない。)



(式中、 $\text{R}_3$ は、一価の置換基を表す。 $\text{X}$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}_4-$ を表す。 $\text{R}_4$ は、水素原子、アルキル基を表す。 $\text{R}_3$ と $\text{R}_4$ が結合して環を形成してもかまわない。)

【請求項5】 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体が、分子内に

三級アミノ基を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載の感光性平版印刷版の画像形成方法。

【請求項6】 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体が、分子内に三級アミノ基を含有する多価アルコール、ジイソシアネート化合物、および分子内にヒドロキシル基と付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物の反応生成物であることを特徴とする請求項5記載の感光性平版印刷版の画像形成方法。

【請求項7】 390～430 nmの間に吸収極大を有する色素が2-アシルフエノールジフルオロボレート構造を有する色素であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項記載の感光性平版印刷版の画像形成方法。

【請求項8】 感光性平版印刷版の感光性組成物を塗設した層の上に、420 nm以上の吸収極大波長を有し、かつ記録波長において透明な色素を含有する層を有することを特徴とする請求項1～7のいずれか1項記載の感光性平版印刷版の画像形成方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、感光性平版印刷版の画像形成方法に関し、更に詳しくは、白色に近い明室環境下での作業ができる感光性平版印刷版の画像形成方法に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

レーザーでデジタルデータを記録するCTP用版材においては、記録時間短縮の為、高感度であることが求められている。さらに、近年、作業性の点で、暗室ではなく黄色灯や白色灯下での取り扱い性（明室化）の要求も高まっている。一方、高出力かつ小型の波長390～430 nmの青紫色レーザーが容易に入手できるようになり、このレーザー波長に適した感光性平版印刷版を開発することにより明室化がはかられて（例えば、特許文献1～3参照。）来ている。しかしこれらの技術では、黄色灯または、黄橙色灯であれば十分な明るさが得られるとして作業上問題ないとしているが、作業への心理的影響は好ましくなく、白色、

もしくは、より白色に近い環境下での作業が依然として望まれている。

【0003】

【特許文献1】

特開 2000-98605 号公報 (第 2～3 頁段落番号 0005～0010)

【0004】

【特許文献2】

特開 2000-147763 号公報 (第 3 頁段落番号 0006～0014)

【0005】

【特許文献3】

特開 2002-202594 号公報 (第 2 頁段落番号 0004～0005)

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高感度を達成し、かつ、より白色に近い明室環境下での作業ができる感光性平版印刷版の画像形成方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の構成によって達成された。

【0008】

1. 親水性表面を有する支持体上に、付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤組成物、高分子結合材及び 390～430 nm の間に吸収極大を有する色素を含有する感光性組成物を塗設して製造され、かつ、画像形成可能な最小レーザー露光量が  $1.0 \sim 100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  である感光性平版印刷版を、440 nm 以下の波長をカットし 440～700 nm の光線透過率が 700 nm での光線透過率 ( $I_{700}$ ) に対して  $0.800 \leq I_{700} < 1.00$  である非黄色安全光のもとで取り扱った後に画像形成することを特徴とする感光性平版印刷版の画像形成方法。

## 【0009】

2. 光重合開始剤組成物が、モノアルキルトリアリールボレート化合物を含有することを特徴とする前記1記載の感光性平版印刷版の画像形成方法。

## 【0010】

3. 光重合開始剤組成物が、鉄アレーン錯体化合物を含有することを特徴とする前記1記載の感光性平版印刷版の画像形成方法。

## 【0011】

4. 光重合開始剤組成物が、前記一般式(1)又は前記一般式(2)で表される構造から選ばれる少なくとも一種の臭素化合物を含有することを特徴とする前記1～3のいずれか1項記載の感光性平版印刷版の画像形成方法。

## 【0012】

5. 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体が、分子内に三級アミノ基を含有することを特徴とする前記1～4のいずれか1項記載の感光性平版印刷版の画像形成方法。

## 【0013】

6. 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体が、分子内に三級アミノ基を含有する多価アルコール、ジイソシアネート化合物、および分子内にヒドロキシル基と付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物の反応生成物であることを特徴とする前記5記載の感光性平版印刷版の画像形成方法。

## 【0014】

7. 390～430 nmの間に吸収極大を有する色素が2-アシルフェノールジフルオロボレート構造を有する色素であることを特徴とする前記1～6のいずれか1項記載の感光性平版印刷版の画像形成方法。

## 【0015】

8. 感光性平版印刷版の感光性組成物を塗設した層の上に、420 nm以上の吸収極大波長を有し、かつ記録波長において透明な色素を含有する層を有することを特徴とする前記1～7のいずれか1項記載の感光性平版印刷版の画像形成方法。

## 【0016】

本発明を更に詳しく説明する。本発明の感光性平版印刷版は、紫外光領域のレーザー、その中でも390～430 nm、特には400～420 nmの波長領域で安定的に発振できる青紫色の半導体レーザーで露光される。記録時間を短縮するため、画像形成可能な最小露光量は $100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 以下である必要があるが、 $50 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 以下が好ましく、 $35 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 以下が更に好ましい。尚、下限は小さい程好ましいが、通常 $1 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 以上であり、実用的には、 $2 \sim 5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 以上である。

#### 【0017】

本発明の非黄色安全光は、440 nm以下の波長をカットし440 nmより上から700 nmより下の光線透過率が700 nmでの光線透過率（ $I_{700}$ ）に対して $0.800 \leq I_{700} < 1.00$ であることを特徴とする。通常の黄色安全灯は520 nm以下の波長をカットし、白色安全灯は400 nm以下の波長をカットする。本発明の安全光も440 nm以下の波長をカットしただけでは薄黄色を呈するため、440～700 nmの光線透過率が700 nmでの光線透過率（ $I_{700}$ ）に対して $0.800 \leq I_{700} < 1.00$ になるように調節することでその黄色を吸収し、より白色に近い色を実現できた。具体的には、市販の蛍光灯に上記特性を有するカットフィルターをセットすることで達成できるが、このカットフィルターとして、例えば、安中特殊硝子製作所（株）製のアクリル製UVカットフィルター・ノンイエロータイプを使用することが出来る。

#### 【0018】

なお、明るさとしては作業性と感光性平版印刷版の光カブリ耐性の面から200～400ルクスが好ましい。また、感光性平版印刷版が露光現像処理されるまでに安全光下で扱われる場面としては、段ボール包装からの版の取り出し、プレートセッターのカセットへの装填、プレートセッターへの版の挿入等があり通常は5分以内と考えられるが、予期せぬトラブルが発生した場合に備えて、40分間は放置されても問題ないことが望ましい。なお、ここで問題ないというのは、感光性平版印刷版を安全光下で扱ったのち、露光現像処理を施した後、現像インキを用いてインキ盛を行なった場合に非画像部にインキの付着が全く認められない状態のことをいう。



## 【0019】

本発明の光重合開始剤組成物は、光重合開始剤として、モノアルキルトリアリールボレート化合物、鉄アレーン錯体化合物が好ましく用いられる。

## 【0020】

モノアルキルトリアリールボレート化合物としては、特開昭62-150242号、特開昭62-143044号に記載される化合物等挙げられるが、更に好ましい具体例としては、テトラ-*n*-ブチルアンモニウム・*n*-ブチルトリナフタレン-1-イルボレート、テトラ-*n*-ブチルアンモニウム・*n*-ブチルトリフェニルボレート、テトラ-*n*-ブチルアンモニウム・*n*-ブチルトリ-(4-*tert*-ブチルフェニル)-ボレート、テトラ-*n*-ブチルアンモニウム・*n*-ヘキシルトリ-(3-クロロ-4-メチルフェニル)-ボレート、テトラ-*n*-ブチルアンモニウム・*n*-ヘキシルトリ-(3-フルオロフェニル)-ボレート等が挙げられる。

## 【0021】

鉄アレーン錯体化合物としては、特開昭59-219307号に記載される化合物等挙げられるが、更に好ましい具体例としては、 $\eta$ -ベンゼン-( $\eta$ -シクロペンタジエニル)鉄・ヘキサフルオロホスフェート、 $\eta$ -クメン-( $\eta$ -シクロペンタジエニル)鉄・ヘキサフルオロホスフェート、 $\eta$ -フルオレン-( $\eta$ -シクロペンタジエニル)鉄・ヘキサフルオロホスフェート、 $\eta$ -ナフタレン-( $\eta$ -シクロペンタジエニル)鉄・ヘキサフルオロホスフェート、 $\eta$ -キシレン-( $\eta$ -シクロペンタジエニル)鉄・ヘキサフルオロホスフェート、 $\eta$ -ベンゼン-( $\eta$ -シクロペンタジエニル)鉄・テトラフルオロボレート等が挙げられる。

## 【0022】

その他に任意の光重合開始剤の併用が可能である。例えばJ. コーサー (J. Kosar) 著「ライト・センシティブ・システムズ」第5章に記載されるようなカルボニル化合物、有機硫黄化合物、過硫化物、レドックス系化合物、アゾ並びにジアゾ化合物、ハロゲン化合物、光還元性色素などが挙げられる。更に具体的な化合物は英国特許1, 459, 563号に開示されている。

## 【0023】

即ち、併用が可能な光重合開始剤としては、次のようなものを使用することができる。

【0024】

ベンゾインメチルエーテル、ベンゾイン-*i*-プロピルエーテル、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメトキシ- $\alpha$ -フェニルアセトフェノン等のベンゾイン誘導体；ベンゾフェノン、2, 4-ジクロロベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、4, 4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体；2-クロロチオキサントン、2-*i*-プロピルチオキサントン等のチオキサントン誘導体；2-クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノン等のアントラキノン誘導体；*N*-メチルアクリドン、*N*-ブチルアクリドン等のアクリドン誘導体； $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジエトキシアセトフェノン、ベンジル、フルオレノン、キサントン、ウラニル化合物の他、特公昭59-1281号、同61-9621号ならびに特開昭60-60104号記載のトリアジン誘導体；特開昭59-1504号、同61-243807号記載の有機過酸化物；特公昭43-23684号、同44-6413号、同44-6413号、同47-1604号ならびに米国特許3, 567, 453号記載のジアゾニウム化合物；米国特許2, 848, 328号、同2, 852, 379号ならびに同2, 940, 853号記載の有機アジド化合物；特公昭36-22062号、同37-13109号、同38-18015号ならびに同45-9610号記載の*o*-キノンジアジド類；特公昭55-39162号、特開昭59-14023号ならびに「マクロモレキュルス (Macromolecules)」10巻, 1307頁 (1977年) 記載の各種オニウム化合物；特開昭59-142205号記載のアゾ化合物；特開平1-54440号、ヨーロッパ特許109, 851号、同126, 712号ならびに「ジャーナル・オブ・イメージング・サイエンス (J. Imag. Sci.)」30巻, 174頁 (1986年) 記載の金属アレン錯体；特願平4-56831号及び同4-89535号記載の（オキソ）スルホニウム有機硼素錯体；「コーディネーション・ケミストリー・レビュー (Coordination Chemistry Review)」84巻, 85~277頁 (1988年) ならびに特開平2-182701号記載のルテニウム等の遷移金属を含有する遷移金属錯体；特開平3

ー 209477 号記載の 2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体; 四臭化炭素、特開昭 59-107344 号記載の有機ハロゲン化合物等。

【0025】

さらに、前記一般式 (1) 又は (2) で表される構造から選ばれる少なくとも一種の臭素化合物を含有させることで、高感度を保ちながら、耐刷性を向上させることができる。

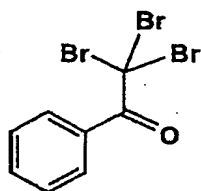
【0026】

前記一般式 (1) で表される臭素化合物の代表的な具体例 (BR1 ~ BR66) を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、一般式 (2) で表される臭素化合物の好ましい具体例としては下記 BR2 ~ BR47 の化合物である。

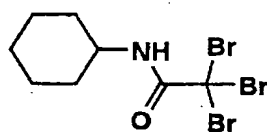
【0027】

## 【化1】

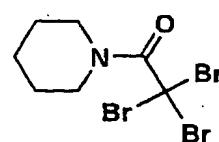
BR1



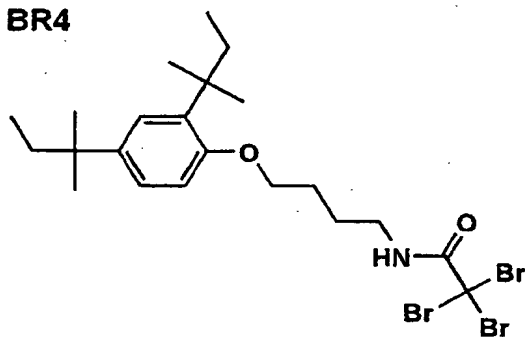
BR2



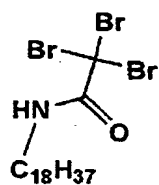
BR3



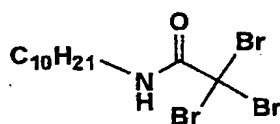
BR4



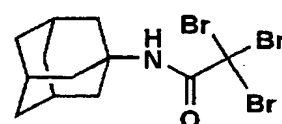
BR5



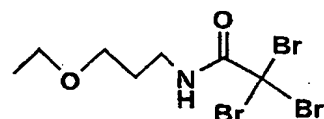
BR6



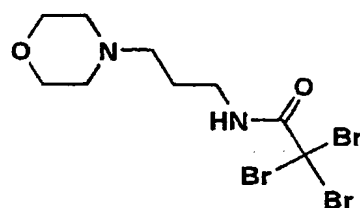
BR7



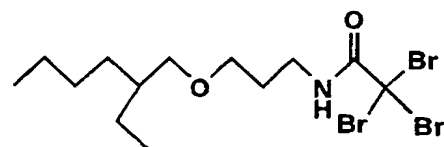
BR8



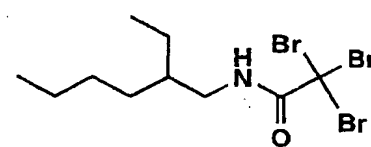
BR9



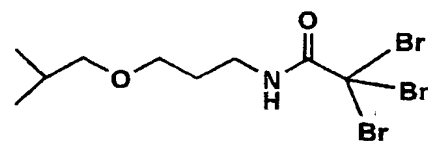
BR10



BR11



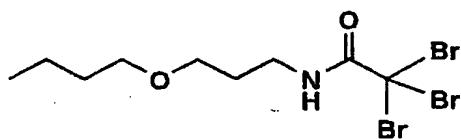
BR12



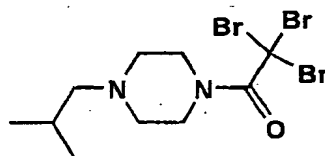
【0028】

## 【化2】

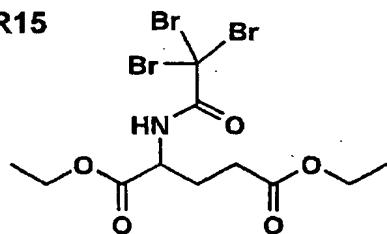
BR13



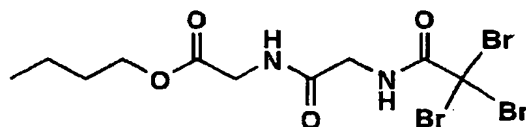
BR14



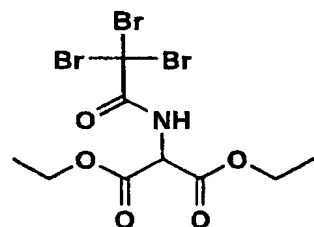
BR15



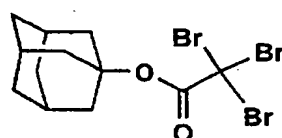
BR16



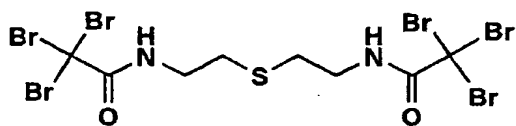
BR17



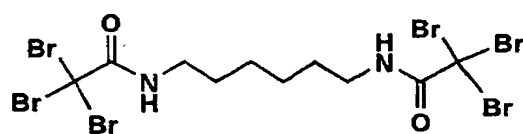
BR18



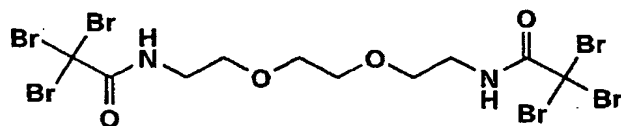
BR19



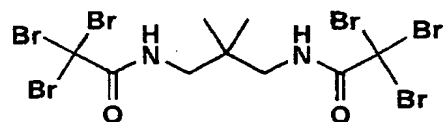
BR20



BR21



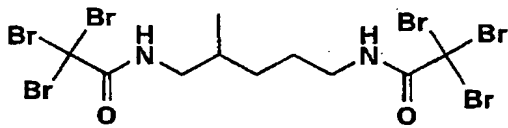
BR22



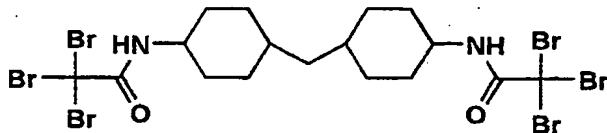
【0029】

## 【化3】

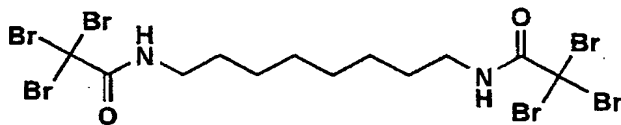
BR23



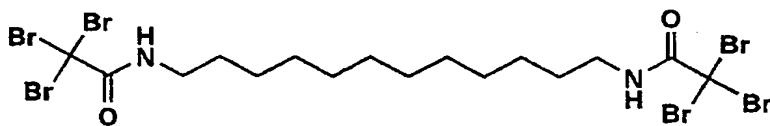
BR24



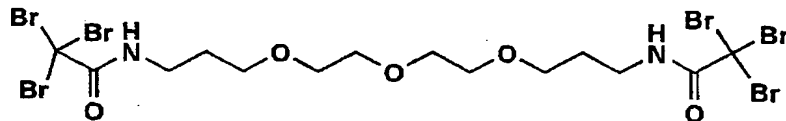
BR25



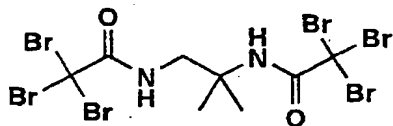
BR26



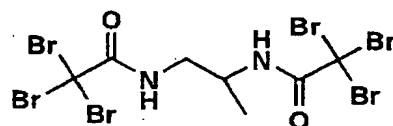
BR27



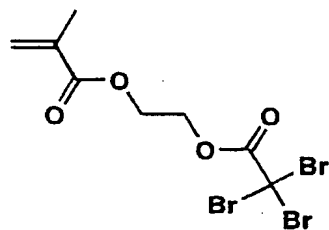
BR28



BR29



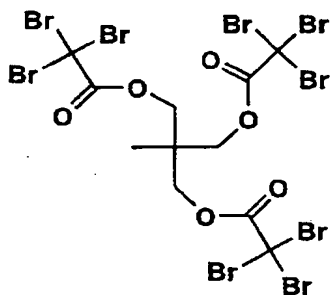
BR30



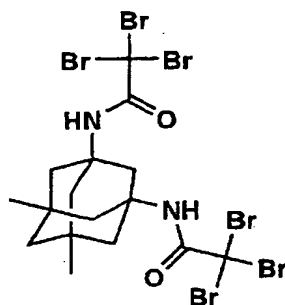
【0030】

## 【化4】

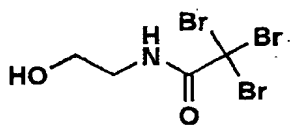
BR31



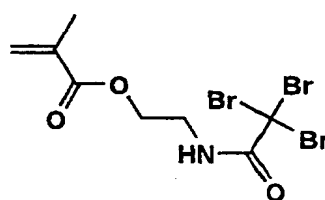
BR32



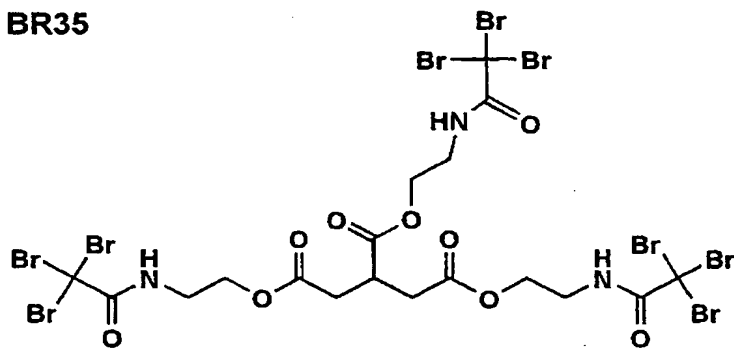
BR33



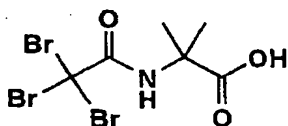
BR34



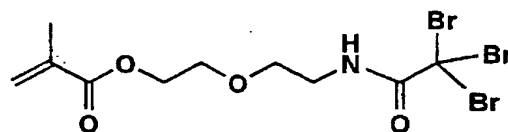
BR35



BR36



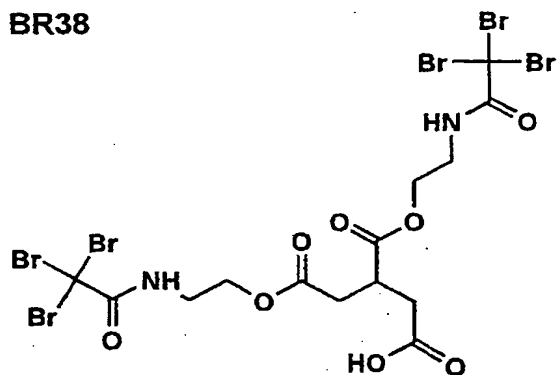
BR37



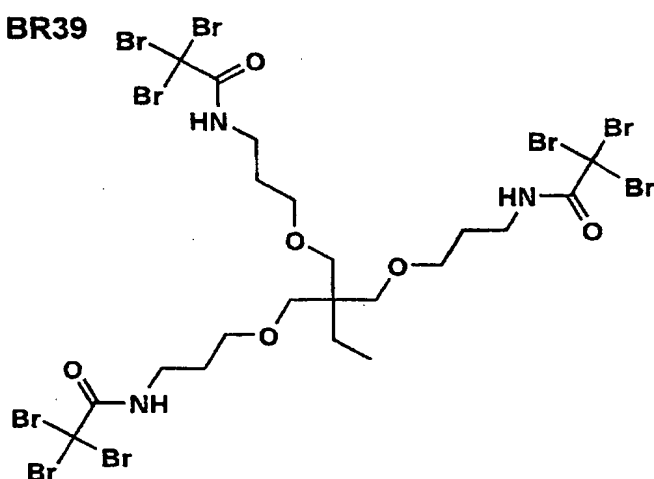
【0031】

【化5】

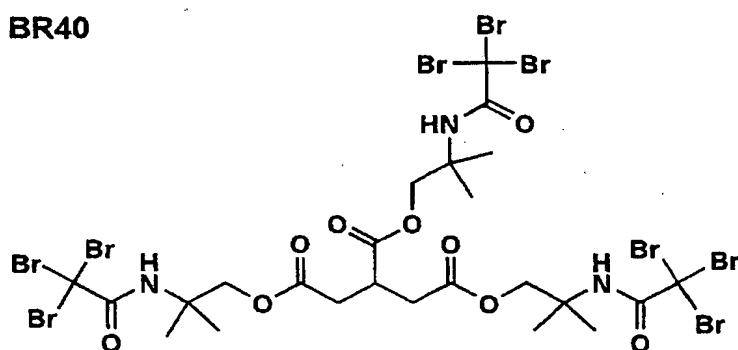
BR38



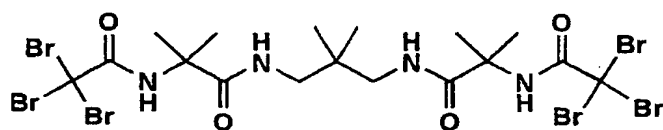
BR39



BR40



BR41

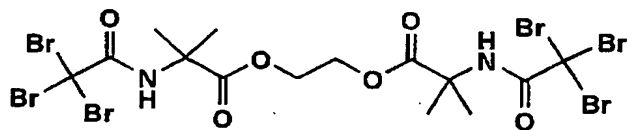


【0032】

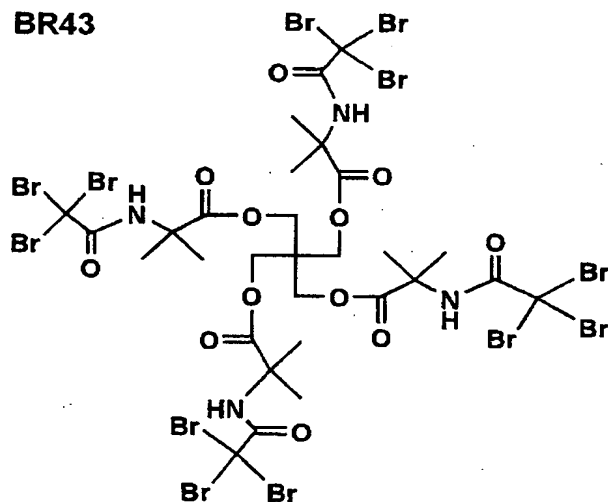


【化6】

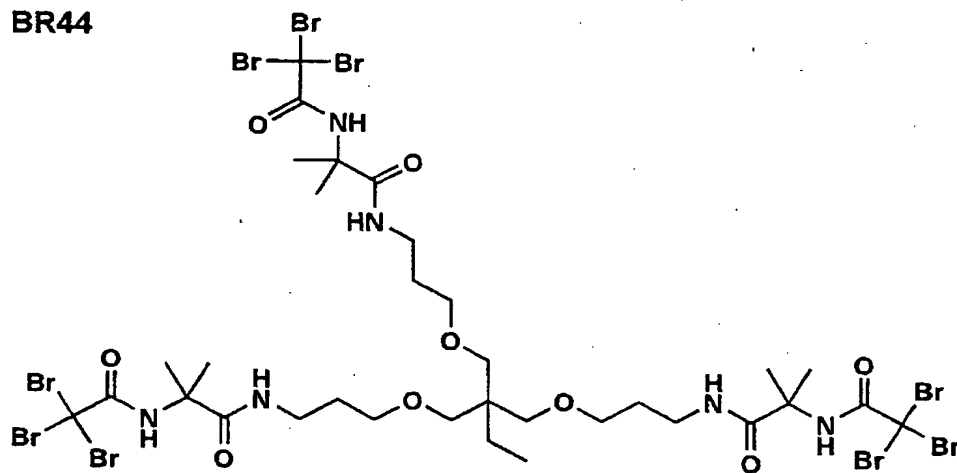
BR42



BR43



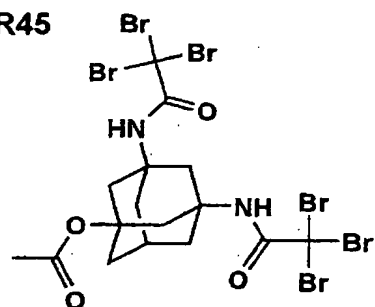
BR44



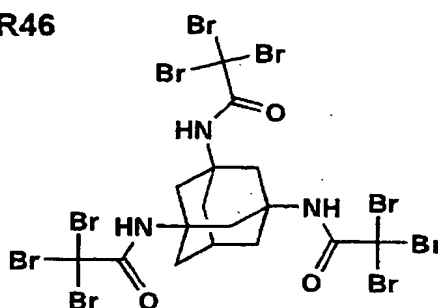
【0033】

## 【化7】

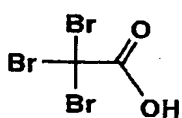
BR45



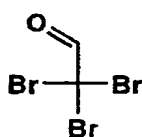
BR46



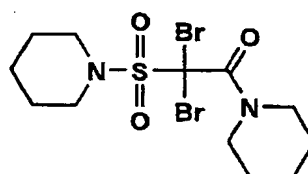
BR47



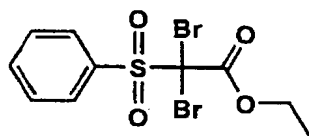
BR48



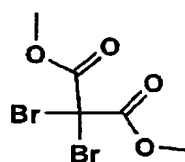
BR49



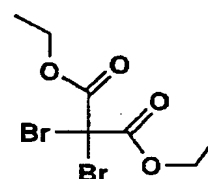
BR50



BR51



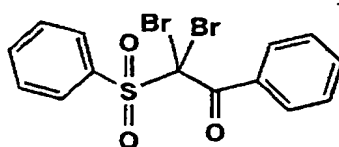
BR52



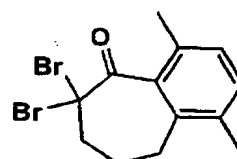
BR53



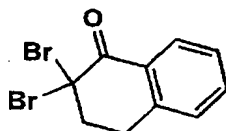
BR54



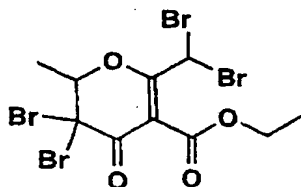
BR55



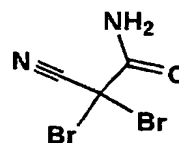
BR56



BR57



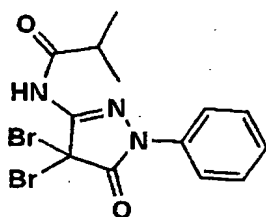
BR58



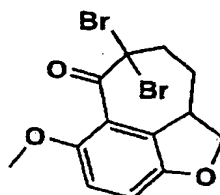
【0034】

## 【化 8】

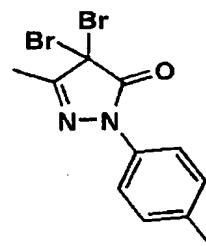
BR59



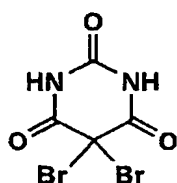
BR60



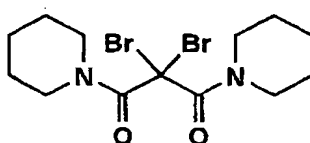
BR61



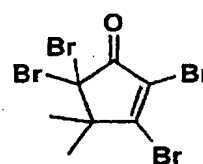
BR62



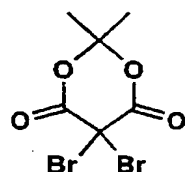
BR63



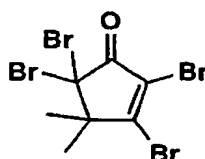
BR64



BR65



BR66



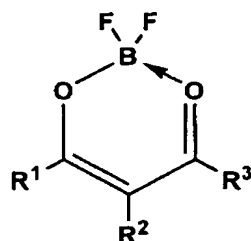
## 【0035】

本発明では、390～430 nmの間に吸収極大を有する色素を増感色素として用いる。上記吸収極大を有する増感色素の例としては、クマリン系化合物、シアニン系化合物、メロシアニン系化合物、2-アシルフェノールジフルオロボレート系化合物、バルビツール系化合物、スチリル系化合物、アゾ系化合物、アクリジン系化合物、ポルフィン系化合物、ピラン系化合物等が挙げられるが、なかでも下記一般式(3)の構造を有する2-アシルフェノールジフルオロボレート系化合物が好ましい。

## 【0036】

## 【化9】

一般式(3)



## 【0037】

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、少なくとも R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、もしくはR<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>が連結し環を形成する。

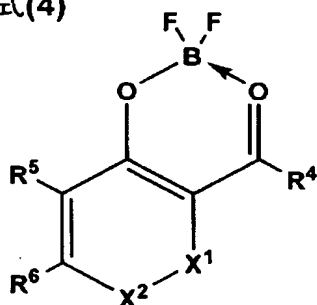
## 【0038】

さらに、下記一般式(4)の構造で表される化合物が、より好ましい。

## 【0039】

## 【化10】

一般式(4)



## 【0040】

R<sup>4</sup>は水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい複素環基を表す。R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は連結して環を形成しうる置換基を表す。X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、-CR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>-、-O-、-S-、-NR<sup>9</sup>-を表す。R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいア

リール基又は置換基を有していてもよい複素環基を表す。

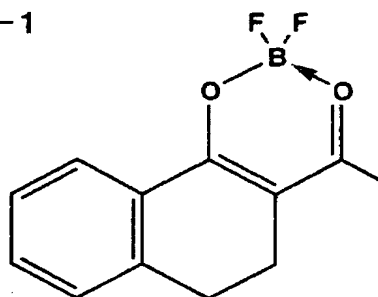
【0041】

一般式(3)又は一般式(4)で表される増感色素の一例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

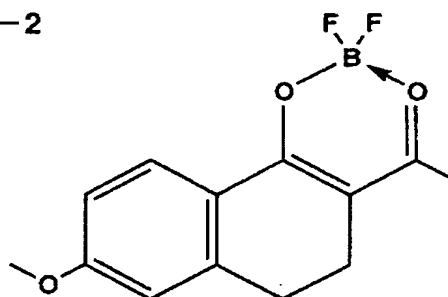
【0042】

【化11】

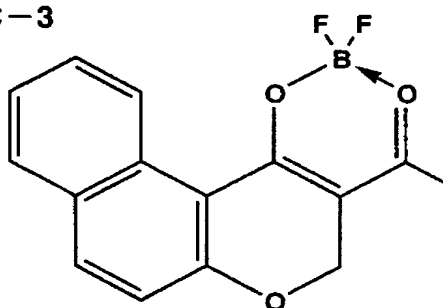
C-1



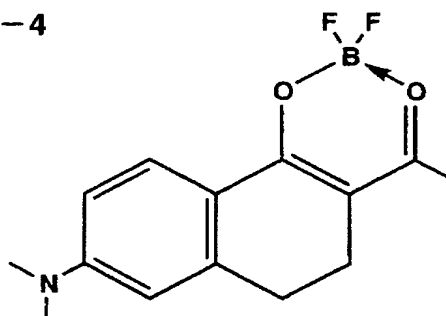
C-2



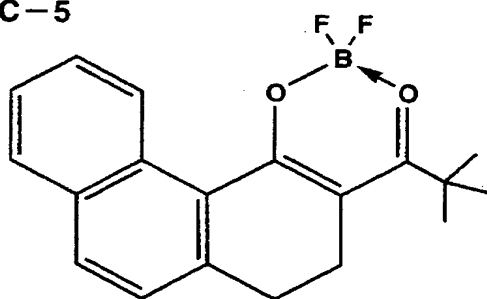
C-3



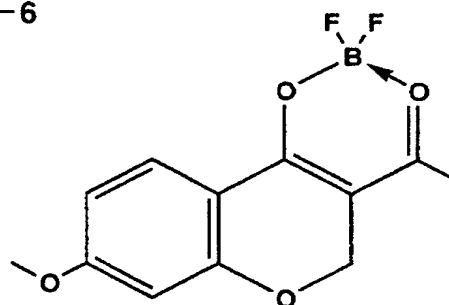
C-4



C-5



C-6



【0043】

上述した光重合開始剤の配合量は特に限定されないが、好ましくは、付加重合又は架橋可能な化合物100重合部に対して0.1～20質量部である。光重合

開始剤と増感色素の配合比率は、モル比で1:100~100:1の範囲が好ましい。

#### 【0044】

本発明に係る付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する単量体には、一般的なラジカル重合性のモノマー類、紫外線硬化樹脂に一般的に用いられる分子内に付加重合可能なエチレン性二重結合を複数有する多官能モノマー類や、多官能オリゴマー類を用いることができる。該化合物に限定は無いが、好ましいものとして、例えば、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、グリセロールアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシヘキサノリドアクリレート、1,3-ジオキサランアルコールの $\epsilon$ -カプロラクトン付加物のアクリレート、1,3-ジオキソランアクリレート等の単官能アクリル酸エステル類、或いはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル、例えば、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ヒドロキノンジアクリレート、レゾルシンジアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールのジアクリレート、ネオペンチルグリコールアジペートのジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールの $\epsilon$ -カプロラクトン付加物のジアクリレート、2-(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-5-ヒドロキシメチル-5-エチル-1,3-ジオキサンジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールアクリレート、トリシクロデカンジメチロールアクリレートの $\epsilon$ -カプロラクトン付加物、1,6-ヘキサンジオールのジグリシジルエーテルのジアクリレート等の2官能アクリル酸エステル類、或いはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル、例えばトリメチロールプロパントリアクリレート

、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの $\epsilon$ -カプロラクトン付加物、ピロガロールトリアクリレート、プロピオン酸・ジペンタエリスリトールトリアクリレート、プロピオン酸・ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ヒドロキシピバリルアルデヒド変性ジメチロールプロパントリアクリレート等の多官能アクリル酸エステル酸、或いはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル等を挙げることができる。

#### 【0045】

また、プレポリマーも上記同様に使用することができる。プレポリマーとしては、後述する様な化合物等が挙げることができ、また、適当な分子量のオリゴマーにアクリル酸、又はメタクリル酸を導入し、光重合性を付与したプレポリマーも好適に使用できる。これらプレポリマーは、1種又は2種以上を併用してもよいし、上述の単量体及び／又はオリゴマーと混合して用いてもよい。

#### 【0046】

プレポリマーとしては、例えばアジピン酸、トリメリット酸、マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、ハイミック酸、マロン酸、こはく酸、グルタル酸、イタコン酸、ピロメリット酸、フマル酸、グルタル酸、ピメリン酸、セバシン酸、ドデカン酸、テトラヒドロフタル酸等の多塩基酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレンオキサイド、1,4-ブタンジオール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1,6-ヘキサジオール、1,2,6-ヘキサントリオール等の多価のアルコールの結合で得られるポリエステルに(メタ)アクリル酸を導入したポリエステルアクリレート類、例えば、ビスフェノールA・エピクロルヒドリン・(メタ)アクリル酸、フェノールノボラック・エピクロルヒドリン・

(メタ) アクリル酸のようにエポキシ樹脂に (メタ) アクリル酸を導入したエポキシアクリレート類、例えば、エチレングリコール・アジピン酸・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコール・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルフタリルメタクリレート・キシレンジイソシアネート、1, 2-ポリブタジエングリコール・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート、トリメチロールプロパン・プロピレングリコール・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレートのように、ウレタン樹脂に (メタ) アクリル酸を導入したウレタンアクリレート、例えば、ポリシロキサンアクリレート、ポリシロキサン・ジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート等のシリコン樹脂アクリレート類、その他、油変性アルキッド樹脂に (メタ) アクリロイル基を導入したアルキッド変性アクリレート類、スピラン樹脂アクリレート類等のプレポリマーが挙げられる。

#### 【0047】

本発明の感光性組成物には、ホスファゼンモノマー、トリエチレングリコール、イソシアヌール酸EO (エチレンオキシド) 変性ジアクリレート、イソシアヌール酸EO変性トリアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、トリメチロールプロパンアクリル酸安息香酸エステル、アルキレングリコールタイプアクリル酸変性、ウレタン変性アクリレート等の単量体及び該単量体から形成される構成単位を有する付加重合性のオリゴマー及びプレポリマーを含有することができる。

#### 【0048】

更に、本発明に併用可能なエチレン性単量体として、少なくとも一つの (メタ) アクリロイル基を含有するリン酸エステル化合物が挙げられる。該化合物は、リン酸の水酸基の少なくとも一部がエステル化された化合物であり、しかも、(メタ) アクリロイル基を有する限り特に限定はされない。

#### 【0049】

その他に、特開昭58-212994号公報、同61-6649号公報、同62-46688号公報、同62-48589号公報、同62-173295号公



報、同 62-187092 号公報、同 63-67189 号公報、特開平 1-244891 号公報等に記載の化合物などを挙げることができ、更に「11290 の化学商品」化学工業日報社、p. 286 ~ p. 294 に記載の化合物、「UV・EB 硬化ハンドブック（原料編）」高分子刊行会、p. 11 ~ 65 に記載の化合物なども本発明においては好適に用いることができる。これらの中で、分子内に 2 以上のアクリル基又はメタクリル基を有する化合物が本発明においては好ましく、更に分子量が 10,000 以下、より好ましくは 5,000 以下のものが好ましい。

#### 【0050】

また本発明では、分子内に三級アミノ基を含有する付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体を使用することが好ましい。構造上の限定は特に無いが、水酸基を有する三級アミン化合物を、グリシジルメタクリレート、メタクリル酸クロリド、アクリル酸クロリド等で変性したものが好ましく用いられる。具体的には、特開平 1-165613 号、特公平 1-203413 号、同 1-197213 号記載の集合可能な化合物等が好ましく用いられる。

#### 【0051】

さらに本発明では、分子内に三級アミノ基を含有する多価アルコール、ジイソシアネート化合物、および分子内にヒドロキシル基と付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物の反応生成物を使用することが好ましい。

#### 【0052】

ここで言う、分子内に三級アミノ基を含有する多価アルコールとしては、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、N-tert-ブチルジエタノールアミン、N,N-ジ（ヒドロキシエチル）アニリン、N,N,N',N'-テトラ-2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン、p-トリルジエタノールアミン、N,N,N',N'-テトラ-2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、N,N-ビス（2-ヒドロキシプロピル）アニリン、アリルジエタノールアミン、3-（ジメチルアミノ）-1,2-プロパンジオール、3-ジエチルアミノ-1,2-プロパンジオール、N,N-ジ（n-プロピル）アミノ-2,3-プロパン

ジオール、N, N-ジ (i s o-プロピル) アミノ-2, 3-プロパンジオール、3-(N-メチル-N-ベンジルアミノ)-1, 2-プロパンジオール等が挙げられるが、これに限定されない。

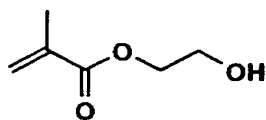
### 【0053】

ジイソシアネート化合物としては、ブタン-1, 4-ジイソシアネート、ヘキサン-1, 6-ジイソシアネート、2-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート、オクタン-1, 8-ジイソシアネート、1, 3-ジイソシアナートメチル-シクロヘキサノン、2, 2, 4-トリメチルヘキサン-1, 6-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 2-フェニレンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、トリレン-2, 4-ジイソシアネート、トリレン-2, 5-ジイソシアネート、トリレン-2, 6-ジイソシアネート、1, 3-ジ (イソシアナートメチル) ベンゼン、1, 3-ビス (1-イソシアナート-1-メチルエチル) ベンゼン等が挙げられるが、これに限定されない。分子内にヒドロキシル基と付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物としては、下記MH-1からMH-13等の化合物等が挙げられるが、これに限定されない。

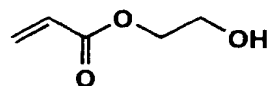
### 【0054】

## 【化12】

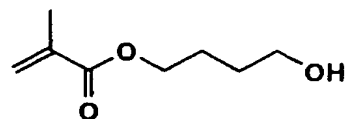
MH-1



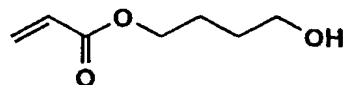
MH-2



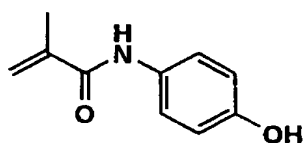
MH-3



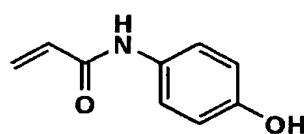
MH-4



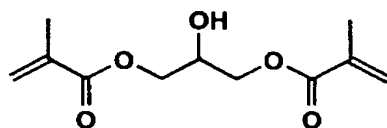
MH-5



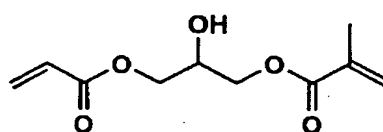
MH-6



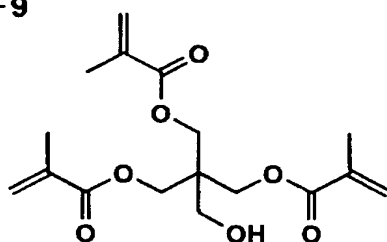
MH-7



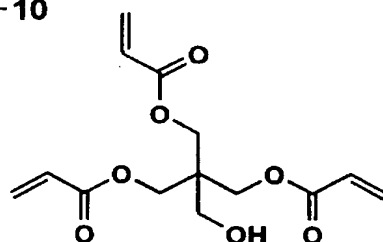
MH-8



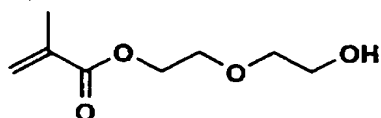
MH-9



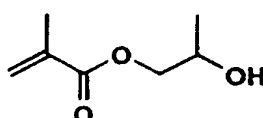
MH-10



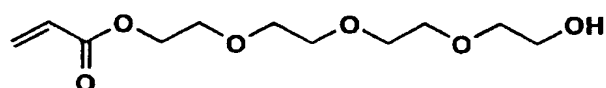
MH-11



MH-12



MH-13



## 【0055】

好ましくは、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピレン-1, 3-ジメタクリレート、2-ヒドロキシプロピレン-1-メタクリレート-

3-アクリレート等が挙げられる。

#### 【0056】

これらの反応は、通常のジオール化合物、ジイソシアネート化合物、ヒドロキシル基含有アクリレート化合物の反応で、ウレタンアクリレートを合成する方法と同様に行うことが出来る。

#### 【0057】

また、これらの分子内に三級アミノ基を含有する多価アルコール、ジイソシアネート化合物、および分子内にヒドロキシル基と付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物の反応生成物において具体例を以下に示す。

#### 【0058】

M-1: トリエタノールアミン (1 モル)、ヘキサン-1, 6-ジイソシアネート (3 モル)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート (3 モル) の反応生成物

M-2: トリエタノールアミン (1 モル)、イソホロンジイソシアネート (3 モル)、2-ヒドロキシエチルアクリレート (3 モル) の反応生成物

M-3: N-n-ブチルジエタノールアミン (1 モル)、1, 3-ビス (1-イソシアナート-1-メチルエチル) ベンゼン (2 モル)、2-ヒドロキシプロピレン-1-メタクリレート-3-アクリレート (2 モル) の反応生成物

M-4: N-n-ブチルジエタノールアミン (1 モル)、1, 3-ジ (イソシアナートメチル) ベンゼン (2 モル)、2-ヒドロキシプロピレン-1-メタクリレート-3-アクリレート (2 モル) の反応生成物

M-5: N-メチルジエタノールアミン (1 モル)、トリレン-2, 4-ジイソシアネート (2 モル)、2-ヒドロキシプロピレン-1, 3-ジメタクリレート (2 モル) の反応生成物。

#### 【0059】

この他にも、特開平 1-105238 号、同 2-127404 号記載の、アクリレートまたはアルキルアクリレートが用いることが出来る。

#### 【0060】

本発明に用いる感光性平版印刷版は、光重合性感光層に高分子結合材を含有する。本発明の高分子結合材としては、アクリル系重合体、ポリビニルブチラール

樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、シェラック、その他の天然樹脂等が使用出来る。また、これらを2種以上併用してもかまわない。

#### 【0061】

好ましくはアクリル系のモノマーの共重合によって得られるビニル系共重合が好ましい。さらに、高分子結合材の共重合組成として、(a)カルボキシル基含有モノマー、(b)メタクリル酸アルキルエステル、またはアクリル酸アルキルエステルの共重合体であることが好ましい。

#### 【0062】

カルボキシル基含有モノマーの具体例としては、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸類、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸等が挙げられる。その他、フタル酸と2-ヒドロキシメタクリレート、ハーフエステル等のカルボン酸も好ましい。

#### 【0063】

メタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル等の無置換アルキルエステルの他、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル等の環状アルキルエステルや、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート等の置換アルキルエステルも挙げられる。

## 【0064】

さらに、本発明の高分子結合材は、他の共重合モノマーとして、下記1)～14)に記載のモノマー等を用いる事が出来る。

## 【0065】

1) 芳香族水酸基を有するモノマー、例えばo- (又はp-, m-) ヒドロキシスチレン、o- (又はp-, m-) ヒドロキシフェニルアクリレート等

2) 脂肪族水酸基を有するモノマー、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、6-ヒドロキシヘキシルアクリレート、6-ヒドロキシヘキシルメタクリレート、N-(2-ヒドロキシエチル) アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル) メタクリルアミド、ヒドロキシエチルビニルエーテル等

3) アミノスルホニル基を有するモノマー、例えばm- (又はp-) アミノスルホニルフェニルメタクリレート、m- (又はp-) アミノスルホニルフェニルアクリレート、N-(p-アミノスルホニルフェニル) メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホニルフェニル) アクリルアミド等

4) スルホンアミド基を有するモノマー、例えばN-(p-トルエンスルホニル) アクリルアミド、N-(p-トルエンスルホニル) メタクリルアミド等

5) アクリルアミド又はメタクリルアミド類、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-(4-ニトロフェニル) アクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル) アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル) メタクリルアミド等

6) 弗化アルキル基を含有するモノマー、例えばトリフルオロエチルアクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、ヘキサフルオロプロピルメタクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、オクタフルオロペンチルメタクリレート、ヘプタデカフルオロデシルメ

タクリレート、N-ブチル-N-(2-アクリロキシエチル)ヘプタデカフルオロオクチルスルホンアミド等

7) ビニルエーテル類、例えば、エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等

8) ビニルエステル類、例えばビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等

9) スチレン類、例えばスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等

10) ビニルケトン類、例えばメチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等

11) オレフィン類、例えばエチレン、プロピレン、i-ブチレン、ブタジエン、イソプレン等

12) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン等

13) シアノ基を有するモノマー、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、2-ペンテンニトリル、2-メチル-3-ブテンニトリル、2-シアノエチルアクリレート、o- (又はm-, p-) シアノスチレン等

14) アミノ基を有するモノマー、例えばN, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリブタジエンウレタンアクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N-i-プロピルアクリルアミド、N, N-ジエチルアクリルアミド等。

#### 【0066】

さらにこれらのモノマーと共重合し得る他のモノマーを共重合してもよい。

さらに、上記ビニル系共重合体の分子内に存在するカルボキシル基に、分子内に(メタ)アクリロイル基とエポキシ基を有する化合物を付加反応させる事によって得られる、不飽和結合含有ビニル系共重合体も高分子結合材として好ましい。

。

**【0067】**

分子内に不飽和結合とエポキシ基を共に含有する化合物としては、具体的にはグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、特開平11-271969号に記載のあるエポキシ基含有不飽和化合物等が挙げられる。

**【0068】**

これらの共重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定された質量平均分子量が1～20万であるものが好ましいが、この範囲に限定されるものではない。

**【0069】**

感光層組成物中における高分子重合体の含有量は、10～90質量%の範囲が好ましく、15～70質量%の範囲が更に好ましく、20～50質量%の範囲で使用することが感度の面から特に好ましい。

**【0070】**

更に樹脂の酸価については10～150の範囲で使用するものが好ましく、30～120の範囲がより好ましく、50～90の範囲で使用することが、感光層全体の極性のバランスをとる観点から特に好ましく、これにより感光層塗布液での顔料の凝集を防ぐことができる。

**【0071】**

本発明の、420nm以上の吸収極大波長を有し、かつ記録波長において透明な色素を含有する層は、高分子結合材と色素を含有して構成されることが基本的構成であり、高分子結合材として好ましい例は、ポリビニルアルコール、ポリサッカライド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ゼラチン、膠、カゼイン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチル澱粉、アラビアゴム、サクロースオクタアセテート、アルギン酸アンモニウム、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアミン、ポリエチレンオキシド、ポリスチレンスルホン酸、ポリアクリル酸、水溶性ポリアミド等が挙げられる。これらは、単独または2種以上併用し塗布組成物とし用いることができる。特に好ましくは、ポリビニルアルコールが挙げられる。

**【0072】**



該層の塗布組成物を調製するには、上記の構成組成物を適当な溶剤（後述する）に溶解して塗布液とすることができ、この塗布液を本発明に係る感光層よりも支持体に対して上側（遠い側）に塗布し、乾燥して形成することができる。

#### 【0073】

該層の厚みは0.1～5.0  $\mu\text{m}$ が好ましく、特に好ましくは0.5～3.0  $\mu\text{m}$ である。該層には、更に必要に応じて界面活性剤、マット剤等の種々の添加剤を含有することができる。

#### 【0074】

該層の塗布方法としても、上記例に挙げた公知の方法を好適に用いることができる。該層の乾燥温度は、光重合性感光層の乾燥温度よりも低い方がより好ましい。好ましくは光重合性感光層乾燥温度との差が10℃以上、より好ましくは20℃以上である場合が好ましく、その場合の上限はせいぜい50℃程度が好ましい。

#### 【0075】

また、該層の乾燥温度が、光重合性感光層が含有するバインダーのガラス転移温度（ $T_g$ ）より低いことが好ましい。

#### 【0076】

該層の乾燥温度と、光重合性感光層が含有するバインダーのガラス転移温度（ $T_g$ ）の差は20℃以上であることが好ましく、より好ましくは40℃以上であり、その差の上限はせいぜい60℃程度が好ましい。

#### 【0077】

該層を420 nmを越える領域に吸収極大波長を有する様にするには、染料や顔料等の色素を含有させることにより達成させることが好ましい。この場合に、420 nmを越える領域での吸収強度は、1.0以上が好ましく、更には2.0以上が好ましい。また、吸収極大波長が420 nmを越える場合が好ましいが、その場合の上限については特に限定されないが、便宜的には900 nm程度までの技術的経済的に可能な範囲が適当である。

#### 【0078】

但し、該層は画像等を記録する際の露光の記録露光波長においては、実質的に

透明であることが好ましく、本発明において、記録露光波長において透明とは、実質的に記録露光波長における該層の吸収強度が0.5以下である場合を言う。

#### 【0079】

このようにするために、上記する420nmを越える領域に吸収極大波長を有する層に含有させる色素は、赤色染料または赤色顔料を使用することが好ましく、特に水溶性赤色染料が好ましい。具体的には、オキソノールレッド536N（pINA社製）等を挙げることができる。

#### 【0080】

尚、上記する420nmを越える領域に吸収極大波長を有する層の吸収強度を測定するには、例えば、対象の層を可視領域において透明なPETフィルム（100μm）を支持体として、その上に塗布形成し、分光光度計を用いて400～700nmの透過スペクトルを測定する方法を挙げることができるが、対象の層を塗布により形成せずに直接的に測定可能な場合は、それを直接的に測定する方法であってもかまわない。尚、リファレンスサンプルは、上記塗布する方法の場合には、未塗布のPETフィルム（100μm）を用いて行うことができる。

#### 【0081】

本発明に係る感光層及びその他の層の塗布組成物を調製する際に使用する溶剤としては、例えば、アルコール：多価アルコールの誘導体類では、sec-ブタノール、イソブタノール、n-ヘキサノール、ベンジルアルコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、またエーテル類：プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、またケトン類、アルデヒド類：ジアセトンアルコール、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、またエステル類：乳酸エチル、乳酸ブチル、シュウ酸ジエチル、安息香酸メチル等が好ましく挙げられる。

#### 【0082】

調製された塗布組成物は、従来公知の方法で支持体上に塗布し、乾燥し、感光性平版印刷版材料を作製することができる。塗布液の塗布方法としては、例えばエアドクタコート法、ブレードコート法、ワイヤバー法、ナイフコート法、ディ

ップコータ法、リバースロールコータ法、グラビヤコータ法、キャストコーティング法、カーテンコータ法及び押し出しコータ法等を挙げることができる。

### 【0083】

塗布層の乾燥温度は、光重合性感光層の場合、低いと十分な耐刷性を得ることができず、また高過ぎるとマランゴニーを生じてしまうばかりか、非画線部のカブリを生じてしまう。好ましい乾燥温度範囲としては、60～160℃の範囲が好ましく、より好ましくは80～140℃、特に好ましくは、90～120℃の範囲で乾燥することが好ましい。重合性感光層以外の層の温度についても、上記の範囲において行うことが好ましい。

### 【0084】

#### 【実施例】

以下に、合成例、支持体作製例、実施例を具体的に示すが、本発明の実施態様は、これ等に限定されるものでない。尚、実施例における「部」は、特に断りない限り「質量部」を表す。

### 【0085】

#### 実施例 1

(バインダーの合成)

(アクリル系共重合体 1 の合成)

窒素気流下の三ツ口フラスコに、メタクリル酸 30 部、メタクリル酸メチル 50 部、メタクリル酸エチル 20 部、イソプロピルアルコール 500 部及び  $\alpha$ 、 $\alpha$  - アゾビスイソブチロニトリル 3 部を入れ、窒素気流中 80℃ のオイルバスで 6 時間反応させた。その後、イソプロピルアルコールの沸点で 1 時間還流を行った後、トリエチルアンモニウムクロライド 3 部及びグリシジルメタクリレート 25 部を加えて 3 時間反応させ、アクリル系共重合体 1 を得た。GPC を用いて測定した質量平均分子量は約 35,000、DSC (示差熱分析法) を用いて測定したガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) は約 85℃ であった。

### 【0086】

(支持体の作製)

厚さ 0.3 mm のアルミニウム板 (材質 1050, 調質 H16) を 65℃ に保

たれた 5 % 水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、1 分間の脱脂処理を行った後、水洗した。この脱脂アルミニウム板を、25℃に保たれた 10 % 塩酸水溶液中に 1 分間浸漬して中和した後、水洗した。次いで、このアルミニウム板を、0.3 質量 % の硝酸水溶液中で、25℃、電流密度 100 A/dm<sup>2</sup> の条件下に交流電流により 60 秒間、電解粗面化を行った後、60℃に保たれた 5 % 水酸化ナトリウム水溶液中で 10 秒間のデスマット処理を行った。デスマット処理を行った粗面化アルミニウム板を、15 % 硫酸溶液中で、25℃、電流密度 10 A/dm<sup>2</sup>、電圧 15 V の条件下に 1 分間陽極酸化処理を行い、更に 1 % ポリビニルホスホン酸で 75℃で親水化処理を行って支持体を作製した。この時、表面の中心線平均粗さ (R<sub>a</sub>) は 0.65 μm であった。

### 【0087】

(感光性平版印刷版材料の作製)

上記支持体上に、下記組成の光重合性感光層塗工液 1 を乾燥時 1.5 g/m<sup>2</sup> になるようワイヤーバーで塗布し、95℃で 1.5 分間乾燥し、光重合感光層塗布試料を得た。

### 【0088】

(光重合性感光層塗工液 1)

M-3 (付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体)	25.0 部
NK エステル 4 G	
(新中村化学社製ポリエチレングリコールジメタクリレート)	15.0 部
表 1 記載の重合開始剤	表記載の量
表 1 記載の分光増感色素	表記載の量
アクリル系共重合体 1	40.0 部
N-フェニルグリシンベンジルエステル	4.0 部
フタロシアニン顔料 (MHI 454: 御国色素社製)	6.0 部
2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート (スミライザー GS: 住友 3M 社製)	0.5 部
弗素系界面活性剤 (F-178K: 大日本インキ社製)	0.5 部

メチルエチルケトン

80部

シクロヘキサノン

上記と合計して1000部となる量

上記光重合感光層塗布試料上に、下記組成の酸素遮断層塗工液1を乾燥時1.8 g/m<sup>2</sup>になるようアプリケーションで塗布し、75℃で1.5分間乾燥して、感光層上に酸素遮断層を有する感光性平版印刷版試料1～4を作製した。

## 【0089】

(酸素遮断層塗工液1)

ポリビニルアルコール (GL-05:日本合成化学社製)

89部

水溶性ポリアミド (P-70:東レ社製)

10部

界面活性剤 (サーフィノール465:日信化学工業社製)

0.5部

水

900部

(感光性平版印刷版の評価)

(感度)

得られた感光性平版印刷版試料1～4に408nm、30mW出力のレーザー光源を備えたプレートセッター(タイガーキャット:ECRM社製改造品)を用いて、2400DPIで露光を行った。露光パターンは、100%画像部と、175LPI 50%のスクエアドットを使用した。次いで、版材を105度で10秒加熱処理するプレヒート部、現像前にオーバーコート層を除去する前水洗部、下記組成の現像液を充填した現像部、版面に付着した現像液を取り除く水洗部、画線部保護のためのガム液(GW-3:三菱化学社製を2倍希釈したもの)処理部を備えたCTP自動現像機(PHW23-V:Technigraph社製)で現像処理を行い、感光性平版印刷版を得た。感光性平版印刷版の版面に記録された100%画像部において、膜減りが観察されない最低量の露光エネルギー量を記録エネルギーとし、感度の指標とした。記録エネルギーが小さい程高感度であることを表す。結果は表1に示す。

## 【0090】

(現像液組成(下記添加剤を含有する水溶液))

Aケイ酸カリ

8.0質量%

ニューコールB-13SN:日本乳化剤(株)製

3.0質量%

苛性カリ

pH = 12.3 となる添加量

(セーフライト性)

条件A：白色蛍光灯（三菱電機社製36W白色蛍光灯「ネオルミスーパーFLR-40SW/M/36-B」）に安中特殊硝子製作所（株）製のアクリル製UVカットフィルター・ノンイエロータイプをセットしたのち350ルクスの照度下に、感光性平版印刷版を5分おきに60分までさらした後、感度評価と同様の現像条件で現像した。その後、現像インキPI2（富士フィルム社製）を用いてインキ盛りを行い、汚れを評価した。汚れが発生しない最長時間をセーフライト時間とした。

【0091】

条件B：白色蛍光灯（三菱電機社製36W白色蛍光灯「ネオルミスーパーFLR-40SW/M/36-B」）をそのまま350ルクスの照度下に、感光性平版印刷版を5分おきに60分までさらした後、条件Aと同様に評価した。

【0092】

得られた試料1～8の結果を表1に示す。

【0093】

【表 1】

試料	感光性平版 印刷版試料	重合開始剤	分光増感色素	セーフライト 条件	408nmの感度 ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )	セーフライト 時間(分)	備考
1	1	B-1 4.0部	C-2 2.0部	A	60	55	実施例
2	2	B-1 4.0部 BR22 3.0部	C-2 2.0部	A	50	50	実施例
3	3	R-1 4.0部	C-2 2.0部	A	35	50	実施例
4	4	R-1 4.0部 BR22 3.0部	C-2 2.0部	A	10	48	実施例
5	1	B-1 4.0部	C-2 2.0部	B	60	5	比較例
6	2	B-1 4.0部 BR22 3.0部	C-2 2.0部	B	50	3	比較例
7	3	R-1 4.0部	C-2 2.0部	B	35	2	比較例
8	4	R-1 4.0部 BR22 3.0部	C-2 2.0部	B	10	1	比較例

B-1: テトラ-*n*-ブチルアンモニウム・*n*-ブチルトリナフタレン-1-イル-ポレート  
R-1:  $\eta$ -クメン-( $\eta$ -シクロペンタジエニル)鉄・ヘキサフルオロホスフェート

【0094】

表1の結果から明らかなように、本発明の非黄色安全光のもとで取り扱えば白色に近い作業性の良い環境下にあるにもかかわらず、セーフライト性が大幅に向上している。

## 【0095】

## 実施例 2

実施例 1 の付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体を M-3 から M-5 に置き換え、重合開始剤と分光増感色素を表 2 に記載のものを用いる以外は、実施例 1 と同様にして光重合感光層塗布試料を得た。

## 【0096】

上記光重合感光層塗布試料上に、下記組成の酸素遮断層塗工液 1 を乾燥時 1.8 g/m<sup>2</sup> になるようアプリケーションで塗布し、75℃で 1.5 分間乾燥して、感光層上に酸素遮断層を有する感光性平版印刷版試料を作製した。

## 【0097】

## (酸素遮断層塗工液 1)

ポリビニルアルコール (GL-05: 日本合成化学社製)	89 部
水溶性ポリアミド (P-70: 東レ社製)	10 部
界面活性剤 (サーフィノール 465: 日信化学工業社製)	0.5 部
水	900 部

さらにその上に、下記組成の色素含有層塗工液 1 を乾燥時 0.5 g/m<sup>2</sup> になるようアプリケーションで塗布し、75℃で 1.5 分間乾燥し感光性平版印刷版試料 11~14 を作製した。

## 【0098】

## (色素含有層塗工液 1)

ポリビニルアルコール (GL-03: 日本合成化学社製)	78 部
水溶性ポリアミド (P-70: 東レ社製)	20 部
界面活性剤 (F142D: 大日本インキ工業社製)	0.5 部
オキソノールレッド 536N (PINA 社製)	2 部
水	900 部

## (感光性平版印刷版の評価)

得られた感光性平版印刷版試料 11~14 について、実施例 1 と同様に感度とセーフライト性の評価を行ない、試料 11~18 を得た。結果を表 2 に示す。

## 【0099】



【表 2】

試料	感光性平版 印刷版試料	重合開始剤	分光増感色素	セーフライト 条件	408nmの感度 ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )	セーフライト 時間(分)	備考
11	11	B-1 4.0部	C-3 2.0部	A	80	60以上	実施例
12	12	B-1 4.0部 BR43 3.0部	C-3 2.0部	A	70	60以上	実施例
13	13	R-2 4.0部	C-3 2.0部	A	40	55	実施例
14	14	R-2 4.0部 BR43 3.0部	C-3 2.0部	A	20	50	実施例
15	11	B-1 4.0部	C-3 2.0部	B	80	7	比較例
16	12	B-1 4.0部 BR43 3.0部	C-3 2.0部	B	70	5	比較例
17	13	R-2 4.0部	C-3 2.0部	B	40	2	比較例
18	14	R-2 4.0部 BR43 3.0部	C-3 2.0部	B	20	1	比較例

R-2:  $\eta$ -ペンゼン-( $\eta$ -シクロペンタジエニル)鉄・ヘキサフルオロホスフェート

【0100】

表2の結果から明らかなように、本発明の非黄色安全光のもとで取り扱えば白色に近い作業性の良い環境下にあるにもかかわらず、セーフライト性が大幅に向上している。

**【 0 1 0 1 】****【発明の効果】**

本発明により、高感度で、かつ、より白色に近い明室環境下での作業ができる感光性平版印刷版の画像形成方法を提供することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高感度で、かつ、より白色に近い明室環境下での作業ができる感光性平版印刷版の画像形成方法を提供する。

【解決手段】 親水性表面を有する支持体上に、付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤組成物、高分子結合材及び390～430 nmの間に吸収極大を有する色素を含有する感光性組成物を塗設して製造され、かつ、画像形成可能な最小レーザー露光量が $1.0 \sim 100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ である感光性平版印刷版を、440 nm以下の波長をカットし440～700 nmの光線透過率が700 nmでの光線透過率 ( $I_{700}$ ) に対して $0.800 \leq I_{700} < 1.00$ である非黄色安全光のもとで取り扱った後に画像形成することを特徴とする感光性平版印刷版の画像形成方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-028053
受付番号	50300182378
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成15年 2月 6日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 2月 5日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 2 8 0 5 3

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 2 7 0 ]

1. 変更年月日      1 9 9 0 年    8 月 1 4 日  
  [変更理由]      新規登録  
          住 所      東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号  
          氏 名      コニカ株式会社
  
2. 変更年月日      2 0 0 3 年    8 月    4 日  
  [変更理由]      名称変更  
          住 所      東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号  
          氏 名      コニカミノルタホールディングス株式会社
  
3. 変更年月日      2 0 0 3 年    8 月 2 1 日  
  [変更理由]      住所変更  
          住 所      東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号  
          氏 名      コニカミノルタホールディングス株式会社